

(6)

**(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****DT 25 07 461 A 1**

(11)  
 (21)  
 (22)  
 (43)

**Offenlegungsschrift****25 07 461**

Aktenzeichen: P 25 07 461.7  
 Anmeldetag: 21. 2. 75  
 Offenlegungstag: 2. 9. 76

(30) 1      Unionspriorität:  
 (32) (33) (31) —

(34)      Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethyloalkanalen

(71)      Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

(72)      Erfinder: Merger, Franz, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
 Winderl, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg;  
 Toussaint, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal

BASF Aktiengesellschaft

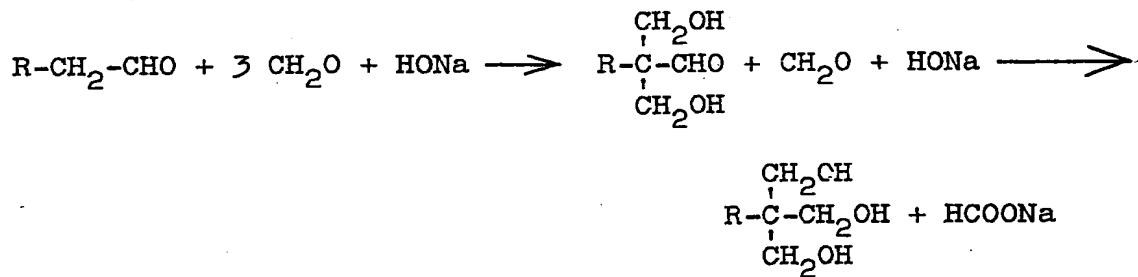
Unser Zeichen: O.Z. 31 164 WB/Be

6700 Ludwigshafen, 19.2.1975

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen durch Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart tertiärer, verzweigter Alkylamine.

Es ist bekannt, daß man mindestens 3 Kohlenstoffatome und in  $\alpha$ -Stellung 2 Wasserstoffatome enthaltende Aldehyde mit Formaldehyd in Gegenwart basischer Stoffe, z.B. von Alkali- oder Erdalkali-hydroxiden, zu Trimethylolalkanen umsetzt (deutsche Auslegeschrift 1 154 080). Die Umsetzung kann durch folgende Formeln wiedergegeben werden:



Dimethylolalkanale treten hierbei intermediär als Zwischenprodukte auf und reagieren mit Formaldehyd und der Base nach Cannizzaro zu Trimethylolalkanen und Formiat. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß mindestens stöchiometrische Mengen an Formiaten als Nebenprodukte anfallen. Die Salze müssen wegen ihrer zersetzen Wirkung vor der Reindestillation der Trimethylolalkane vollständig abgetrennt werden und sind gerade für die Großproduktion ein gravierendes Umweltproblem. Eine Herstellung von reinem 2,2-Dimethylolalkanal ist auf diesem Wege nicht in befriediger Weise möglich, da erhebliche Mengen an Formaldehyd in Gegenwart des basischen Katalysators mit dem Alkanal eine Cannizzaro-Reaktion eingehen und auf jeden Fall Gemische schwer trennbarer Komponenten gebildet werden.

Es ist aus der detuschen Offenlegungsschrift 1 952 738 bekannt, als Katalysator der Umsetzung von n-Butyraldehyd mit Formaldehyd niedere tertiäre organische Amine zu verwenden. In den Ausführungsbeispielen werden Trimethylamin und Triäthylamin veranschaulicht. In der Beschreibung werden als Einzelindividuen nur diese beiden Stoffe aufgeführt; aus den Angaben (Seite 3, 1. Absatz) kann lediglich die Verwendbarkeit geradkettiger Trialkylamine mit vorzugsweise gleichen Alkylresten vermutet werden. Auch bei diesem Verfahren wird der Anfall von Formiat weder vermieden, noch vermindert. Dem Vorteil leichterer Entsalzung steht der erhöhte technische Aufwand zur Regenerierung der Base gegenüber. Im Hinblick auf Ausbeute und Reinheit ist das Verfahren unbefriedigend.

Es ist aus der US-Patentschrift 3 077 500 bekannt, Aldehyde in Gegenwart von tertiären Aminen und eines basischen Anionenaustauschers zu entsprechenden Aldolen umzusetzen; das Amin dient nach der Lehre der Patentschrift in der Regel dazu, die katalytische Aktivität des Austauscherharzes aufrecht zu erhalten. In Abwesenheit des Austauschers ist die katalytische Wirkung des Amins allein geringer; insbesondere bei Reaktionen unter Normaldruck wird die gemeinsame Verwendung des Amins mit dem Austauscher herausgestellt. Ebenfalls wird das Verfahren auch in Abwesenheit des Amins durchgeführt. Alle in der Beschreibung aufgezählten Amine sind geradkettig, in den Ausführungsbeispielen werden nur Trimethylamin und Triäthylamin veranschaulicht. Die Ausführungsbeispiele zeigen, daß Amine in Abwesenheit des Austauschers nur im Falle der Autokondensation eines einzelnen Aldehyds oder der Kondensation von Formaldehyd mit einem Keton verwendet werden. Wie die Patentschrift lehrt, bewirkt Triäthylamin somit z.B. die Kondensation von Butyraldehyd mit sich selbst (Beispiel 9). Die Beispiele 10 und 11 zeigen, daß sowohl am Aceton als auch am Methyläthylketon mit Formaldehyd in Gegenwart von Triäthylamin und in Abwesenheit von Austauschern nur eine Methylolguppe ankondensiert wird, obwohl in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe weitere Wasserstoffatome stehen und somit weitere Möglichkeiten der Kondensation gegeben sind.

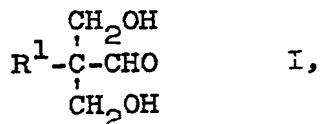
2507461

- 3 -

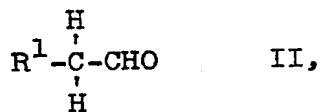
O.Z. 31 164

Bei der Umsetzung von in  $\alpha$ -Stellung 2 Wasserstoffatome enthaltenden Aldehyden mit Formaldehyd liegen Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den möglichen Aldolisierungen und Nebenreaktionen, z.B. einer Wasserabspaltung in  $\alpha, \beta$ -Stellung, vor; es entstehen neben den Endstoffen eine Reihe anderer, zum Teil höhermolekularer Produkte wie Aldole und Ätheraldehyde. Eine Hydrierung des Reaktionsgemisches ergibt Trimethylolalkane in heterogenen Gemischen, aus denen sie schwer zu trennen sind.

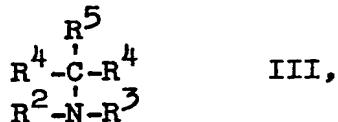
Es wurde nun gefunden, daß man 2,2-Dimethylolalkanale der Formel



worin  $\text{R}^1$  einen aliphatischen Rest bedeutet, durch Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart von Basen vorteilhaft erhält, wenn man Aldehyde der Formel



worin  $\text{R}^1$  die vorgenannte Bedeutung hat, mit Formaldehyd in Gegenwart von tertiären Aminen der Formel



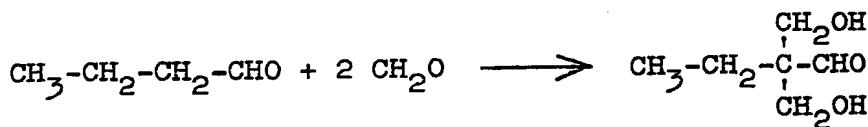
worin die einzelnen Reste  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, darüber hinaus auch  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom Glieder eines heterocyclischen Ringes, sofern alle Reste  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  jeweils einen aliphatischen Rest bezeichnen oder gleichzeitig beide Reste  $\text{R}^4$  für jeweils ein

- 4 -

. 4.

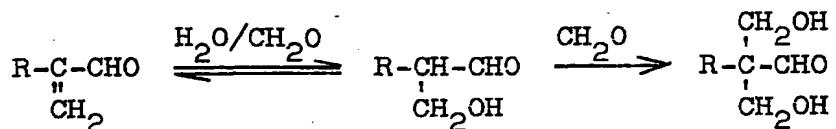
Wasserstoffatom und R<sup>5</sup> für den Rest R<sup>6</sup>-C-R<sup>6</sup><sup>H</sup> oder den Rest  
 $\begin{array}{c} \text{R}^6 \\ | \\ \text{R}^6-\text{C}-\text{R}^6 \end{array}$  stehen oder gleichzeitig beide Reste R<sup>4</sup> jeweils einen aliphatischen Rest und R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom bedeuten, bezeichneten können, beide Reste R<sup>4</sup> auch gleichzeitig jeweils ein Wasserstoffatom, wenn R<sup>5</sup> für den Rest R<sup>6</sup>-C-R<sup>6</sup><sup>H</sup> steht oder gleichzeitig R<sup>5</sup> den Rest R<sup>6</sup>-C-R<sup>6</sup><sup>H</sup> und R<sup>2</sup> den Rest R<sup>6</sup>-C-R<sup>6</sup><sup>H</sup> oder den Rest R<sup>6</sup>-C-R<sup>6</sup><sup>H</sup> bezeichnen, bedeuten können, R<sup>5</sup> auch H-C-H ein Wasserstoffatom, wenn R<sup>2</sup> für den Rest R<sup>6</sup>-C-R<sup>6</sup><sup>H</sup> steht, bezeichnen kann, die einzelnen Reste R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, als Katalysatoren umgesetzt.

Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von n-Butyraldehyd durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



Im Vergleich zu dem bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung auf wirtschaftlicherem und einfacherem Wege 2,2-Dimethylolalkanale in meist besserer Ausbeute und in besserer Reinheit. Im Hinblick auf die notwendigen Reinigungsoperationen der bekannten Verfahren besitzt es, gerade auch im großtechnischen Maßstab, eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute des Gesamtbetriebs. Die Bildung von Nebenprodukten ist wesentlich vermindert, Gemische mit schwer abtrennbaren Nebenprodukten werden nicht in wesentlichem Maße gebildet. Als Nebenprodukte treten in geringem Maße das entsprechende 2-Alkylacrolein und 2-Alkylalkenal sowie Trimethylolalkan und Trialkylammoniumformiat auf.

Die Bildung von 2-Alkylacroleinen ist überraschend unter den erfindungsgemäßen Bedingungen reversibel; durch Umsetzung des 2-Alkylacroleins mit Wasser, Formaldehyd in Gegenwart des Amins III erhält man über 2-Monomethylolalkanal 2,2-Dimethylolalkanal:



Die als wichtigste Nebenprodukte auftretenden 2-Alkylacroleine können somit zusammen mit dem Dimethylolalkanal, z.B. durch Hydrierung, zu industriell interessanten 2-Alkylalkanolen verarbeitet oder in die Synthese des Dimethylolalkanals zurückgeführt werden. Trialkylammoniumformiate sind bei entsprechend niedrigem Siedepunkt durch Destillation isolierbar, werden aber bei der Produktion von Trimethylolalkan ohne Nachteil zusammen mit Dimethylolalkanal in den Hydrierreaktor eingebracht und hierbei in der Regel vorteilhaft unter Freisetzung des tert.-Amins III abgebaut. Auf diese Weise liegt im Vergleich zu den bekannten Verfahren ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß die anfallenden Nebenprodukte leicht abtrennbar sind und in industriell verwertbare Produkte überführt werden können. Alle diese vorteilhaften Ergebnisse sind im Hinblick auf den Stand der Technik überraschend. Man hätte im Hinblick auf die US-Patentschrift 3 077 500 eher geringe oder jedenfalls schlechtere Ausbeuten an Endstoff und die Bildung heterogener Gemische, die durch Autokondensation des Aldehyds gebildete Aldole und Monomethylolverbindungen enthalten, erwarten müssen. Insbesondere war es überraschend, daß gerade die erfindungsgemäßen verzweigten Alkylamine besonders selektive Katalysatoren für die erfindungsgemäße Reaktion darstellen.

Die Ausgangsstoffe II werden mit Formaldehyd in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß, vorzugsweise in einem Molverhältnis von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 4 Mol Formaldehyd je Mol Ausgangsstoff II umgesetzt. Bevorzugte Ausgangsstoffe II und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind solche, in deren

Formeln R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet. Die vorgenannten Alkylreste können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkylgruppen oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, substituiert sein.

Es kommen z.B. als Ausgangsstoffe II in Betracht: 3-Äthyl-, 3-n-Propyl-, 3-Isopropyl-, 3-n-Butyl-, 3-Isobutyl-, 3-sek.-Butyl-, 3-tert.-Butyl-butanal sowie entsprechende -n-pantanale, -n-hexanale, -n-heptanale; 4-Äthyl-, 4-n-Propyl-, 4-Isopropyl-, 4-n-Butyl-, 4-Isobutyl-, 4-sek.-Butyl-, 4-tert.-Butyl-pantanale, -n-hexanale, -n-heptanale; 5-Äthyl-, 5-n-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-n-Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sek.-Butyl-, 5-tert.-Butyl-n-hexanale, -n-heptanale; 3-Methyl-hexanal, 3-Methyl-heptanal; 4-Methyl-pantanale, 4-Methyl-heptanal, 5-Methyl-hexanal, 5-Methyl-heptanal; 3,3,5-Trimethyl-n-pentyl-, 3,3-Diäthylpentyl-, 4,4-Diäthylpentyl-, 3,3-Dimethyl-n-butyl-, 3,3-Dimethyl-n-pentyl-, 5,5-Dimethylheptyl-, 3,3-Dimethylheptyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl-, 3,4-Dimethylheptyl-, 3,5-Dimethylheptyl-, 4,4-Dimethylheptyl-, 3,3-Diäthylhexyl-, 4,4-Dimethylhexyl-, 4,5-Dimethylhexyl-, 3,4-Dimethylhexyl-, 3,5-Dimethylhexyl-, 3,3-Dimethylhexyl-, 3,4-Diäthylhexyl-, 3-Methyl-4-Äthylpentyl-, 3-Methyl-4-Äthylhexyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl-, 3,4,4-Trimethylpentyl-, 3,3,4-Trimethylhexyl-, 3,4,4-Trimethylhexyl-, 3,3,4,4-Tetramethylpentylaldehyd; bevorzugt sind Propanal, n-Butanal, n-Pantanale, 3-Methylbutanal, n-Hexanal, 3-Methylpentanal, n-Heptanal, 4-Methylhexanal, n-Octanal.

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 15 bis 120°C, vorzugsweise von 30 bis 90°C, insbesondere von 40 bis 85°C, mit Unterdruck, Überdruck oder drucklos, vorzugsweise drucklos, diskontinuierlich oder kontinuierlich, durchgeführt. Im allgemeinen verwendet man Wasser als Reaktionsmedium, meist in Gestalt der wäßrigen, zweckmäßig von 20- bis 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösungen. Insgesamt kommen Mengen von 20 bis 80, vorteilhaft 40 bis 60 Gew.% Wasser, bezogen auf das gesamte Ausgangsgemisch, in Betracht. Gegebenenfalls verwendet man zusätzlich unter den Reaktionsbedingungen inerte, organische

Lösungsmittel, vorzugsweise mit Wasser gut mischbare Lösungsmittel, vorteilhaft cyclische Äther, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan; Ester wie Methylacetat, Äthylacetat, Methylpropionat; Alkanole wie Äthanol, Methanol, Glykol, Äthylenglykolmonoäthyläther, Methylglykol. Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 50 bis 1 000 Gew.%, vorzugsweise von 50 bis 200 Gew.%, bezogen auf Ausgangsstoff II.

Der Katalysator III wird zweckmäßig in einer Menge von 0,03 bis 0,15, insbesondere 0,05 bis 0,1 Mol je Mol Ausgangsstoff II verwendet. Er hat vorteilhaft einen Siedepunkt unterhalb des Dimethylolalkanals II. Bevorzugte tertiäre Amine III sind solche, in deren Formeln die einzelnen Reste  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Alkylrest von 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere bei  $R^2$  und  $R^3$  von jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und im Falle von  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  von jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen durch Dialkylaminogruppen und/oder Hydroxygruppen, vorzugsweise durch eine Dialkylaminogruppe oder eine Hydroxygruppe substituierten, vorzugsweise in  $\omega$ -Stellung substituierten Alkylrest von 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere bei  $R^2$  und  $R^3$  von jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und im Falle von  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  von jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, und mit gleichen oder verschiedenen Alkylgruppen von jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe an den Dialkylaminogruppen bedeuten, darüber hinaus auch  $R^2$  und  $R^3$  zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes, der gegebenenfalls noch ein Stickstoffatom oder ein Sauerstoffatom enthalten kann, sofern alle Reste  $R^4$  und  $R^5$  jeweils einen vorgenannten bevorzugten unsubstituierten oder durch Dialkylaminogruppen und/oder Hydroxygruppen substituierten Alkylrest bezeichnen oder gleichzeitig beide Reste  $R^4$  für jeweils ein Wasserstoffatom und  $R^5$  für den Rest



$\begin{array}{c} \text{R}^6 \\ | \\ R^6-\text{C}-R^6 \end{array}$  stehen oder gleichzeitig beide Reste  $R^4$  jeweils einen vorgenannten bevorzugten unsubstituierten oder durch Dialkylaminogruppen und/oder Hydroxygruppen substituierten Alkylrest

und  $R^5$  ein Wasserstoffatom bedeuten, bezeichnen können, beide Reste  $R^4$  auch gleichzeitig jeweils ein Wasserstoffatom, wenn  $R^5$  für den Rest  $R^6$

$R^6-C-R^6$  steht oder gleichzeitig  $R^5$  den Rest

$R^6-C^H-R^6$  und  $R^2$  den Rest  $R^6-C^H-R^6$  oder den Rest  $R^6-C^H-R^6$   
 $H-C-H$

bezeichnen, bedeuten können,  $R^5$  auch ein Wasserstoffatom, wenn

$R^2$  für den Rest  $R^6-C^H-R^6$  steht, bezeichnen kann. Die vorgenannten Reste und Ringe können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkyl- oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminogruppen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, Hydroxygruppen, substituiert sein.

Beispielsweise kommen als Katalysatoren III in Betracht:

Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-,  
 Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-, Di-(pentyl)-, Di-(pentyl)-(2)-, Di-(pentyl)-(3)-,  
 Di-(n-hexyl)-, Di-(n-heptyl)-, Di-(n-octyl)-, Di-(n-nonyl)-,  
 Di-(n-decyl)-, Di-(2-äthylhexyl)-, Di-(2,2,6-trimethyl-n-pentyl)-,  
 Di-(2-äthylpentyl)-, Di-(3-äthylpentyl)-, Di-(2,3-dimethyl-n-butyl)-, Di-(2,2-dimethyl-n-butyl)-, Di-(2-methylpentyl)-,  
 Di-(3-methylpentyl)-, Di-(2,2,4-trimethylpentyl)-, Di-(2-methylheptyl)-, Di-(3-methylheptyl)-, Di-(4-methylheptyl)-, Di-(3-äthylhexyl)-, Di-(2,2-dimethylhexyl)-, Di-(2,3-dimethylhexyl)-,  
 Di-(2,4-dimethylhexyl)-, Di-(2,5-dimethylhexyl)-, Di-(3,3-di-methylhexyl)-, Di-(3,4-dimethylhexyl)-, Di-(2-methyl-3-äthylpentyl)-, Di-(3-methyl-3-äthylpentyl)-, Di-(2,2,3-trimethylpentyl)-, Di-(2,2,4-trimethylpentyl)-, Di-(2,3,3-trimethylpentyl)-, Di-(2,3,4-trimethylpentyl)-, Di-(2,2,3,3-tetramethylbutyl)-neopentylamin; entsprechende Amine mit 2 vorgenannten, aber unterschiedlichen Resten, z.B. N-Methyl-N-äthyl-N-neopentylamin; vorgenannten Neopentyl-dialkylaminen in den Bedeutungen von  $R^2$  und  $R^3$  analoge Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-(1)-äthylamine und entsprechend in 1-Stellung

am Alkylrest disubstituierte n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-amine; Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-(1')-äthyl-(N)-pyrrolidine sowie entsprechend in 1-Stellung am Alkylrest disubstituierte n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-(N)-pyrrolidine; den vorgenannten Pyrrolidinen analog substituierte Piperidine, N'-Methylpipera-zine, Morpholine und analoge, am 2. Stickstoffatom durch die Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-gruppe substituierten Piperazine; N-Neopentyl-pyrro-lidin, N-Neopentyl-piperidin, N-Neopentyl-N'-methyl-piperazin, N-Neopentyl-morpholin und analoge, am 2. Stickstoffatom durch die Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-gruppe substituierten Piperazine; den vorgenannten Neopentyl-(N)-dialkylaminen und Neopentyl-(N)-heterocyclen entsprechende Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-(2')-n-propyl-dialkylamine und -heterocyclen sowie die analog substituierten Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-(2')-n-butylverbindungen, -(2')-äthylverbin-dungen und mit der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-gruppe sowohl in 2-Stellung als auch in 3-Stellung jeweils disubstituierten n-Butylverbindungen; Isopropyl-pyrrolidin, sek.-Butyl-pyrro-lidin sowie analog substituierte Piperidine, N'-Methyl-pipera-zine, Morpholine und analoge, am 2. Stickstoffatom durch die Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-gruppe substituierten Piperazine; den vorgenannten Neopentyl-(N)-dialkylaminen entsprechend substituierte Mono-alkylamine, die statt der Neopentylgruppe und einer Alkylgruppe noch 2 Isopropylgruppen oder 2 Isobutylgruppen oder 2-Isopropyl-gruppen, die in 1-Stellung oder in 1-Stellung und gleichzeitig in 3-Stellung durch jeweils 2 Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Iso-propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-gruppen substituiert sind, oder 2 Isobutylgruppen, die in  $\omega$ -Stellung oder in  $\omega,\omega$  -Stellung durch jeweils 2 Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-,

- 30 -

- 10 .

Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butylgruppen substituiert sind, tragen; entsprechend tertiäre Amine, die in  $\omega$ -Stellung in einer oder in 2 oder in allen Alkylgruppen eine Hydroxygruppe oder eine Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-aminogruppe tragen.

Bevorzugte Katalysatoren III sind: Dimethylamino-neopentanol, 3-Dimethylamino-2-methyl-2-propyl-propanol, 2,2-Dimethyl-N,N'-tetramethyl-propylenediamin-(1,3), Pyrrolidino-neopentanol, 1-Dimethylamino-neopentan, 1-Dimethylamino-2,2-dimethylolpropan, 1-Dimethylamino-2,2-dimethylolbutan, Methyl-diisobutylamin, Äthyl-diisopropylamin, Propyl-diisopropylamin, Triisopropylamin, Triisobutylamin, Propyl-diisobutylamin, n-Butyl-diisobutylamin, N-Isopropyl-pyrrolidin, N-Isobutyl-pyrrolidin, N-Isopropyl-piperidin, N-Isobutyl-piperidin, Methyl-äthylamino-neopentanol, Diäthylamino-neopentanol, Piperidino-neopentanol, 3-(Methyl-äthylamino)-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-Pyrrolidino-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-Piperidino-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-Dimethylamino-2-äthyl-2-butyl-propanol, 1-Pyrrolidino-2,2-dimethylolpropan, 1-(Methyl-äthylamino)-2,2-dimethylolpropan, 1,3-Bis-[dimethylamino]-neopentan, 1,3-Bis-[dimethylamino]-2,2-dimethyl-propanol, Methyl-äthylamino-neopentan, Äthyl-diisobutylamin, Butyl-diisopropylamin, tert.-Butyl-diisopropylamin, N-Isopropyl-morpholin, N,N'-Diisopropyl-piperazin, N-Isobutylmorpholin, N,N'-Diisobutyl-piperazin, N-tert.-Butylpyrrolidin, N-tert.-Butyl-piperidin, N-tert.-Butyl-morpholin.

Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch von Ausgangsstoff II, Formaldehyd, Wasser, Katalysator, gegebenenfalls zusammen mit Lösungsmittel, wird während 10 bis 240, vorzugsweise 15 bis 60 Minuten bei der Reaktionstemperatur gehalten. Dann wird aus dem Reaktionsgemisch der Endstoff in üblicher Weise, z.B. durch Destillation, abgetrennt. Diskontinuierlich führt man vorteilhaft dem Gemisch der Ausgangsstoffe unter Röhren im genannten Temperaturbereich den Katalysator so zu, daß die Reaktionswärme durch Kühlung zweckmäßig abgeführt werden kann. Man kann auch den Aldehyd II vorlegen und Formaldehyd sowie Amin III gemeinsam zugeben. Für kontinuierlichen

Betrieb sind z.B. ein mit Füllkörpern beschicktes Reaktionsrohr oder eine Rührkesselkaskade geeignet. Man kann das 2,2-Dimethylolalkanal aus dem Reaktionsprodukt durch Strippen gegebenenfalls im Überschuß eingesetzten Formaldehyds und Abdestillieren des Lösungsmittels, des Katalysators und der tiefer siedenden Nebenprodukte als Rückstand isolieren oder direkt im Reaktionsgemisch weiterverarbeiten. Unter Strippen wird hier eine Reinigung eines Stoffes von einem anderen mittels Dampfgemische, z.B. des Destillationsdampfes, entsprechend einer Definition in "Introduction to Chemical Engineering" von W.L. Badger und J.T. Banchero (McGraw-Hill Book Co. Inc. 1955), Seite 437 (letzter Absatz) verstanden. 2,2-Dimethylolalkanale mit Kohlenstoffatomzahlen von  $R^1 = 1$  bis 4, d.h. des Bereiches bis 2,2-Dimethylolhexanal, lassen sich überraschenderweise in der erfindungsgemäß hergestellten Form über Dünnschichtverdampfer bei Temperaturen unter  $200^{\circ}\text{C}$  und verminderter Druck im wesentlichen unzersetzt destillieren und reinigen. Während man in allen bekannten Verfahren bei entsprechender Destillation des gewünschten 2,2-Dimethylolalkanals Rückstände und uneinheitliches Destillat erhält, liefern die erfindungsgemäß hergestellten Endstoffe I in der Regel weniger als 3 Gew.% Rückstände und somit ein reineres 2,2-Dimethylolalkanal. Wie die Beispiele zeigen, können die so hergestellten Endstoffe I in einfacher Form nach den üblichen Methoden hydriert werden.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren 2,2-Dimethylolalkanale I sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Trimethylolalkanen, z.B. 1-Trimethyloläthan und 1-Trimethylolpropan, technisch wichtigen Komponenten in Polyurethan- und Alkydharzen, trocknenden Ölen und Weichmachern. Sie sind ferner Ausgangsstoffe für Dimethylolcarbonsäuren wie Dimethylolpropionsäure und Dimethylolbuttersäure, für Farbstoffe und Schädlingsbekämpfungsmittel. Bezüglich der Verwendung wird auf vorgenannte Veröffentlichungen und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 3, Seiten 295 bis 298, hingewiesen.

Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

## Beispiel 1

Zu einem Gemisch von 488 Teilen 37-gewichtsprozentigem Formaldehyd und 144 Teilen n-Butyraldehyd gibt man unter Rühren bei 20 bis 70°C während 10 Minuten 26 Teile Dimethylamino-neopentanol zu. Das Reaktionsgemisch wird bei 78°C unter Rückflußkühlung 20 Minuten weitergerührt. Durch Strippen mit Wasserdampf senkt man den Formaldehydgehalt auf 0,05 Gew.% (bezogen auf das Gemisch) und entfernt das Wasser und niedrigsiedende Anteile durch Destillation über einen Sambay-Verdampfer bei 135 bis 140°C und 10 Torr. Als Rückstand verbleiben 223 Teile rohes Dimethylolbutanal, entsprechend einer Ausbeute von 84,5 % der Theorie, bezogen auf eingesetzten n-Butyraldehyd. Die Destillation bei 170°C und 2 Torr ergibt 212 Teile reinen Endstoff (80,3 % der Theorie) vom Sdp. 133°C bei 1 Torr.

Durch kontinuierliche katalytische Hydrierung des reinen Endstoffs in Tetrahydrofuran (25-prozentiger Lösung) bei 110°C und 250 bar H<sub>2</sub> an einem Hydriertkatalysatorfestbett aus 68 Gew.% CuO, 6,4 Gew.% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 3,6 Gew.% MoO<sub>3</sub> und 3 Gew.% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Katalysatorstränge von 3 mm Durchmesser) und fraktionierende Destillation erhält man 199 Teile Trimethylolpropan vom Siedepunkt 151°C bei 1 bis 2 Torr (Schmp. 53°C), entsprechend 92,4 % der Theorie, bezogen auf reinen Endstoff, bzw. 74,3 % der Theorie, bezogen auf eingesetzten n-Butyraldehyd.

### Vergleichsbeispiele 2 und 3

Vergleichend mit Beispiel 1 werden 488 Teile 37-gewichtsprozentiger Formaldehyd und 144 Teile n-Butyraldehyd mit Hilfe der Katalysatoren K bei den Temperaturen T nach den in der Tabelle angegebenen Verfahren umgesetzt. Durch Aufarbeitung entsprechend Beispiel 1 erhält man rohes Dimethylolbutanal (RD) mit Ausbeuten  $A_1$  % der Theorie bzw. reinen Endstoff (DMB) mit Ausbeuten  $A_2$  % der Theorie, bezogen auf eingesetzten n-Butyraldehyd, neben R % Rückstand (bezogen auf RD). Eine Hydrierung des Endstoffs entsprechend Beispiel 1 ergibt  $A_3$  % der Theorie an Trimethylolpropan (TMP), bezogen auf n-Butanal.

- 13 -

T a b e l l e

Bei- spiel	K	T °C	A <sub>1</sub> RD %	A <sub>2</sub> DMB %	R %	A <sub>3</sub> TMP %	Ver- fahren
1	Dimethylamino-neopentanol	75-80	84,5	80,3	1,6	74,3	Bei- spiel 1
2	Triäthylamin (20 Teile)	75-80	85	67	18,8	57	analog Beispiel 1
3	Triäthylamin	80	79	63	20	51	US-Patent 3 077 500 Beispiel 9

Beispiel 4

Zu einem Gemisch von 488 Teilen 37-gewichtsprozentigem Formaldehyd und 144 Teilen n-Butyraldehyd läßt man unter Rühren bei 20 bis 70°C während 10 Minuten 34 Teile Triisobutylamin zulaufen. Das Reaktionsgemisch wird bei 78°C unter Rückflußkühlung 40 Minuten weitergerührt. Die Destillation und Hydrierung gemäß Beispiel 1 ergeben 216 Teile rohes Dimethylolbutanal (81,8 % der Theorie) bzw. 207 Teile reines Dimethylolbutanal (78,4 % der Theorie) bzw. 191 Teile Trimethylolpropan, entsprechend 71 % der Theorie, bezogen auf n-Butyraldehyd.

Beispiel 5

Zu einem Gemisch von 1 625 Teilen 37-gewichtsprozentigem Formaldehyd und 720 Teilen n-Butyraldehyd läßt man unter Rühren bei 20 bis 80°C während 15 Minuten 130 Teile Dimethylamino-neopentanol zulaufen. Das Reaktionsgemisch wird bei 80 bis 83°C unter Rückfluß 30 Minuten weitergerührt. Man destilliert über einen Sambay-Verdampfer bei 135°C und 10 Torr und erhält als Rückstand

. 14.

909 Teile rohes Dimethylolbutanal (68,9 % der Theorie) und 1 350 Teile eines zweiphasigen Destillats. Man stellt die wässrige Phase auf pH 8 ein, destilliert im Wasser gelöste organische Anteile bis zu einer Sumpftemperatur von 100°C bei Normaldruck ab und vereinigt das Destillat mit der organischen Phase. Durch fraktionierende Destillation des Gemisches erhält man 195 Teile einer Fraktion vom Siedebereich 60 bis 95°C mit einem Gehalt von 40 Teilen n-Butyraldehyd (5,6 Gew.% des Gesamtausgangsstoffs) und 150 Teilen α-Athylacrolein (17,8 Gew.%, bezogen auf n-Butyraldehyd). Man setzt 190 Teile 37-gewichtsprozentigen Formaldehyd und 25 Teile Dimethylamino-neopentanol zu und erhitzt unter Rühren 5 Stunden auf 60 bis 82°C. Nach Abdestillieren niedrigsiedender Anteile bei 135°C und 10 Torr über einen Sambay erhält man 226 Teile rohes Dimethylolbutanal als Rückstand. Gesamtausbeute: 1 135 Teile Dimethylolbutanal, entsprechend 85,5 % der Theorie, bezogen auf n-Butyraldehyd. Durch Hydrierung und fraktionierende Destillation gemäß Beispiel 1 erhält man 1 010 Teile Trimethylolpropan vom Siedepunkt 150 bis 152°C bei 1 bis 2 Torr (Schmp. 52°C), entsprechend 75,3 % der Theorie, bezogen auf n-Butyraldehyd.

### Beispiel 6

Zu einem Gemisch von 1 220 Teilen 37-gewichtsprozentigem Formaldehyd und 290 Teilen Propionaldehyd gibt man unter Rühren bei 20 bis 70°C während 15 Minuten 26 Teile Dimethylamino-neopentanol zu. Das Reaktionsgemisch wird bei 75 bis 80°C 30 Minuten weitergeführt. Durch Strippen mit Wasserdampf senkt man den Formaldehydgehalt auf 0,05 Gew.% (bezogen auf das Gemisch) und entfernt das Wasser und niedrigsiedende Anteile durch Destillation über einen Sambay-Verdampfer bei 125°C und 10 Torr. Als Rückstand verbleiben 504 Teile 2,2-Dimethylolpropanal (roh), entsprechend 85,4 % der Theorie, bezogen auf Propionaldehyd. Die Destillation bei 140 bis 150°C und 1 bis 2 Torr ergibt 484 Teile Dimethylolpropanal vom Siedepunkt 125°C bei 1 bis 2 Torr, entsprechend 82 % der Theorie, bezogen auf Propionaldehyd. Die Hydrierung des Dimethylolpropanals in Methanol ent-

2507461

O.Z. 31 164

- 15 -

sprechend Beispiel 1 liefert eine Lösung von 465 Teilen Trimethyloläthan. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Diisopropylketon erhält man 454 Teile Trimethyloläthan vom Schmelzpunkt 196°C, entsprechend 75,6 % der Theorie, bezogen auf Propionaldehyd.

-16-

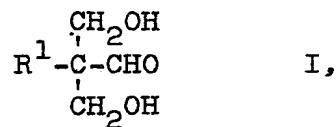
609836 / 0915

- 26 -

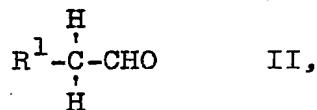
16.

Patentanspruch

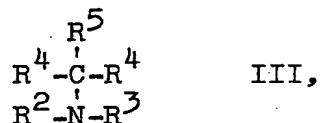
Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen der Formel



worin  $\text{R}^1$  einen aliphatischen Rest bedeutet, durch Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart von Basen, dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde der Formel



worin  $\text{R}^1$  die vorgenannte Bedeutung hat, mit Formaldehyd in Gegenwart von tertiären Aminen der Formel

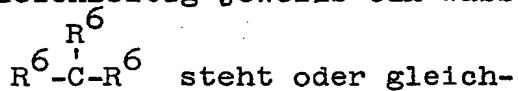


worin die einzelnen Reste  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, darüber hinaus auch  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom Glieder eines heterocyclischen Ringes, sofern alle Reste  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  jeweils einen aliphatischen Rest bezeichnen oder gleichzeitig beide Reste  $\text{R}^4$  für jeweils ein Wasserstoffatom und  $\text{R}^5$  für den Rest



oder den Rest

$\begin{array}{c} \text{R}^6 \\ | \\ \text{R}^6-\text{C}-\text{R}^6 \end{array}$  stehen oder gleichzeitig beide Reste  $\text{R}^4$  jeweils einen aliphatischen Rest und  $\text{R}^5$  ein Wasserstoffatom bedeuten, bezeichnen können, beide Reste  $\text{R}^4$  auch gleichzeitig jeweils ein Wasserstoffatom, wenn  $\text{R}^5$  für den Rest



steht oder gleich-

2507461  
0. Z. 31 164

zeitig  $R^5$  den Rest  $R^6-\overset{H}{\underset{|}{|}}C-R^6$  und  $R^2$  den Rest  $R^6-\overset{H}{\underset{|}{|}}C-R^6$

oder den Rest  $R^6-\overset{H}{\underset{|}{|}}C-R^6$  bezeichnen, bedeuten können,  
 $H-C-H$

$R^5$  auch ein Wasserstoffatom, wenn  $R^2$  für den Rest  $R^6-\overset{H}{\underset{|}{|}}C-R^6$

steht, bezeichnen kann, die einzelnen Reste  $R^6$  gleich oder  
verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest  
bedeuten, als Katalysatoren umgesetzt.

BASF Aktiengesellschaft

ff

609836/0915